

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 F 220-56

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 25 08 346 A1

⑪

Offenlegungsschrift 25 08 346

⑫

Aktenzeichen:

P 25 08 346.9

⑬

Anmeldetag:

26. 2. 75

⑭

Offenlegungstag:

28. 8. 75

⑳

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑭

26. 2. 74 USA 446071

⑤④

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht und nach dem Verfahren hergestelltes Polymerisat

⑦①

Anmelder:

Hercules Inc., Wilmington, Del. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr., Pat.-Anw., 8000 München

⑦⑦

Erfinder:

Phalangas, Charalambos John; Restaino, Alfred Joseph; Wilmington, Del.; Yun, Hanbo, Trenton, N.J. (V.St.A.)

PATENTANWÄLTE

DR. ING. A. VANDER WERTH
(1934-1974)

DR. FRANZ LEDERER
8 MÜNCHEN 80
LUCILE-GRAHN-STR. 22 TEL. 10891 4729 47

2508346

München, 24. Februar 1975
Phalangas Case 1

HERCULES INCORPORATED
910 Market Street, Wilmington,
Delaware, U.S.A.

Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, praktisch linearen
Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht und nach dem Verfahren
hergestelltes Polymerisat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht und insbesondere ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht aus äthylenartig ungesättigten Monomeren, wobei eine wäßrige Lösung von äthylenartig ungesättigtem Monomerem und Salz bestrahlt wird, sowie die nach dem Verfahren hergestellten Polymerisate.

Unter dem in der Beschreibung verwendeten Ausdruck "wasserlösliches Polymerisat" ist zu verstehen, daß wenigstens 90 Gew.-% des Polymerisates sich in Wasser bei folgendem Test auflösen:

509835/0938

TELEGRAMME: LEDERERPATENT MÜNCHEN

Das Polymerisat wird in Wasser in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 1000 durch Rühren des Gemisches mit einem Magnetrührer mit 200 Upm für eine Zeitspanne von zwei Stunden dispergiert. Ein Anteil von 100 g der erhaltenen Dispersion-Lösung wird durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 0,076 mm filtriert. Das Sieb mit dieser Maschenweite von 0,076 mm wird dann mit 300 ccm destilliertem Wasser gewaschen. Der auf dem Sieb mit einer Maschenweite von 0,076 mm zurückbleibende Filterkuchen wird bei einer Temperatur von etwa 115 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der getrocknete Anteil, der den unlöslichen Anteil des Polymerisates darstellt, muß weniger als 10 Gew.-% des in dem 100 g Anteil enthaltenen Polymerisates ausmachen. Dies wird dadurch bestimmt, daß das Gewicht des getrockneten Anteiles durch das Gewicht des Polymerisates in dem 100 g Anteil dividiert wird. Die bei diesem Test verwendete Wassertemperatur beträgt 25 °C.

Unter dem in der Beschreibung verwendeten Ausdruck "kationisches Polymerisat" ist ein Polymerisat zu verstehen, das aus 1 % bis 100 % an polymerisiertem, kationischem Monomerem und aus 0 bis 99 % an polymerisiertem, nicht-ionischem Monomerem besteht.

Der in der Beschreibung verwendete Ausdruck "anionisches Polymerisat" bedeutet ein Polymerisat, welches aus 1 % bis 100 % an polymerisiertem, anionischem Monomerem und aus 0 bis 99 % an polymerisiertem, nicht-ionischem Monomerem besteht.

Der in der Beschreibung verwendete Ausdruck "ampholytisches Polymerisat" bedeutet ein Polymerisat, welches wenigstens 1 Gew.-% an polymerisiertem, ionischem Monomerem enthält und sowohl polymerisiertes, anionisches Monomeres als auch polymerisiertes, kationisches Monomeres enthält.

Der in der Beschreibung verwendete Ausdruck "nicht-ionisches Polymerisat" bedeutet ein Polymerisat, welches von 0 bis weniger

als 1 Gew.-% an polymerisiertem, ionischem Monomerem enthält.

Es sind bereits eine Anzahl von Methoden zur Herstellung von wasserlöslichen Polymerisaten aus äthylenartig ungesättigten Monomeren bekannt. Beispielsweise sind äthylenartig ungesättigte Monomere in Suspension, Emulsion und Lösung unter Verwendung von chemischen, freiradikalischen Initiatoren zur Initiierung der Polymerisation polymerisiert worden. Bei der Suspensions- oder Emulsionspolymerisation wird der chemische Katalysator zu einem Gemisch aus organischem Lösungsmittel, Wasser, Monomerem, Suspendier- oder Emulgiermitteln und gegebenenfalls einem polymerem Ausfällungsmittel hinzugegeben. Bei diesen Arbeitsweisen ist es möglich, eine hohe Umwandlung von Monomeren zu Polymerisat in Produkten mit hohem Molekulargewicht zu erhalten. Jedoch muß das Polymerisat von den überschüssigen Mengen an Lösungsmitteln und Zusatzstoffen abgetrennt werden, um das Produkt in brauchbarer Form zu erhalten. Die Lösungspolymerisation mittels chemischem Katalysator hat sich als nicht zufriedenstellend zur Herstellung von Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht herausgestellt, da die Polymerisation nicht bis zu einer hohen Umwandlung und zu hohen Molekulargewichten bei praktischen Konzentrationen von Monomerem in Lösung durchgeführt werden kann. Darüber hinaus erfordern chemisch katalysierte Polymerisationen eine sorgfältige Steuerung der Polymerisationstemperatur, um Abnahmen im Molekulargewicht oder ein vorzeitiges Vernetzen und Unlöslichmachen des Polymerisates zu vermeiden. Um praktisch nutzbare Werte der Umwandlung, des Molekulargewichtes und der Wasserlöslichkeit zu erhalten, muß die Geschwindigkeit solcher Polymerisationen im allgemeinen kontrolliert werden, um Reaktionsperioden von mehreren Stunden, üblicherweise von mehreren Stunden bis zu mehreren Tagen, zu erhalten. Es wurde bereits vorgeschlagen, die Polymerisationsrate

von chemisch katalysierten Polymerisationsreaktionen zu erhöhen, indem die Polymerisation in Anwesenheit eines wasserlöslichen Salzes durchgeführt wird. Obwohl es so zu sein scheint, daß das Salz die Polymerisationsrate ohne wesentliche Reduzierung des Molekulargewichtes des Polymerisates erhöht, ist die für die Herstellung von Polymerisaten mit sehr hohem Molekulargewicht erforderliche Reaktionszeit dennoch übermäßig lang.

In den letzten Jahren wurde der Polymerisation von äthylenartig ungesättigten Monomeren unter dem Einfluß von hochenergetischer, ionisierender Strahlung, z. B. γ -Strahlung Aufmerksamkeit geschenkt. Zahlreiche Arbeitsweisen sind bereits zur Herstellung von wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisaten mit ultrahohem Molekulargewicht aus äthylenartig ungesättigten Monomeren entwickelt worden. Die für die Herstellung von Polymerisaten mit hohem Molekulargewicht unter dem Einfluß von γ -Strahlung erforderliche Reaktionszeit ist sehr kurz, üblicherweise beträgt sie weniger als eine Stunde. Ein Nachteil dieser durch Strahlung induzierten Polymerisationsprozesse war jedoch, daß das Polymerisationsverfahren bei den höheren Monomerenkonzentrationen und der niedrigeren Strahlungsintensität, welche zur Herstellung der hochmolekularen Polymerisate erforderlich waren, beendet werden mußte, bevor das gesamte Monomere in Polymerisat umgewandelt worden war, um unerwünschte Werte des Verzweigens und Vernetzens der Polymerisatketten zu vermeiden, welche die Ausbildung von wasserunlöslichen Polymerisaten ergeben hätten. Dieses Verzweigen und Vernetzen des Polymerisates unter Bildung von wasserunlöslichen Produkten tritt auf, da die Anzahl der direkt oder indirekt durch Bestrahlung der Polymerisatmoleküle gebildeten freien Radikale zunimmt, wenn die Polymerisatkonzentration in der bestrahlten Lösung ansteigt, und damit die Wahrscheinlichkeit, daß zwei dieser Polymerisatradikale sich in enger Nachbarschaft zur Reaktion und Ausbildung von Bindungen zwischen den Polymerisatmolekülen befinden, größer ist, und da die Polymerisationsrate abnimmt, wenn die Umwandlung von Monomeren

509835/0938

zu Polymerisat zunimmt, und daher die erforderliche Bestrahlungsdosis pro Einheit an prozentualer Umwandlung ansteigt. In den meisten Fällen macht die zur Umwandlung der letzten wenigen Prozentanteile von Monomerem zu Polymerisat erforderliche Bestrahlung einen wesentlichen Anteil der Gesamtbestrahlungsdosis aus. Eine solche große Bestrahlungsdosis, welche dem Polymerisationssystem zu einem Zeitpunkt zugeführt wird, wenn die Polymerisatkonzentration hoch ist, vernetzt das Polymerisat und ergibt die Bildung von wasserunlöslichen Produkten. Falls daher eine Bestrahlung zur Synthese von wasserlöslichen Polymerisaten mit sehr hohem Molekulargewicht aus konzentrierten, wäßrigen Lösungen angewandt wird, muß die Polymerisationsreaktion kurz vor einer vollständigen Umwandlung gestoppt werden, falls ein Vernetzen und ein Unlöslichmachen des Polymerisates vermieden werden sollen.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens zur Herstellung von praktisch linearen, wasserlöslichen Polymerisaten mit sehr hohem Molekulargewicht durch Bestrahlungspolymerisation in sehr kurzen Reaktionszeiten und mit Umwandlungsgraden von Monomerem zu Polymerisat von bis zu praktisch 100 %.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Lösung dieser Aufgabe zeichnet sich dadurch aus, daß eine wäßrige Monomerenlösung, welche wenigstens ein wasserlösliches Salz der im folgenden angegebenen Art enthält, unter sorgfältig gesteuerten Bedingungen der Monomerenkonzentration, der Bestrahlungsintensität, der Gesamtbestrahlungsdosis und der Monomeren-zu-Polymerisatumwandlung, wie im folgenden noch näher erläutert, bestrahlt wird. Die Anwesenheit des Salzes in der wäßrigen Lösung steigert die Polymerisationsgeschwindigkeit und kürzt damit die Reaktionszeiten ab. Wesentlicher und vollständig überraschend ist jedoch, daß das Salz das Molekulargewicht des gebildeten Polymerisates bei jedem gegebenen Umwandlungsgrad von Monomerem zu Polymerisat beträchtlich erhöht. Durch das Salz wird bei jedem

vorgegebenen Molekulargewicht weiterhin ein stärker lineares Polymerisat, wie durch seinen geringen Huggins-Wert gezeigt wird, erhalten. Die Anwesenheit des Salzes ermöglicht weiterhin die Ausbildung von Polymerisaten mit ultrahohem Molekulargewicht, wobei praktisch das gesamte Monomere in Polymerisat umgewandelt wird.

Die wasserlöslichen Salze, welche bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden können, sind solche wasserlöslichen Salze, die in dem hier verwendeten, wäßrigen Reaktionsmedium ausreichend löslich sind, um eine Lösung zu bilden, welche wenigstens 3 Gew.-% an aufgelöstem Salz, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, enthält, und welche nicht in der Lage sind, Fänger für freie Radikale unter dem Einfluß der hochenergetischen, ionisierenden Strahlung zu bilden. In dieser letztgenannten Hinsicht sind Nitrat- und Nitritsalze spezifisch ausgeschlossen. Beispiele von Salzen, welche beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind: Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbisulfat, tribasisches Kaliumphosphat, dibasisches Kaliumphosphat, monobasisches Kaliumphosphat, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumchlorid, tribasisches Natriumphosphat, dibasisches Natriumphosphat, monobasisches Natriumphosphat, Lithiumsulfat, Lithiumbisulfat, Lithiumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat, Ammoniumchlorid, tribasisches Ammoniumphosphat, dibasisches Ammoniumphosphat, monobasisches Ammoniumphosphat, Ammoniumfluorid, Aluminiumsulfat und Aluminiumchlorid. Eine bevorzugte Klasse von Salzen umfaßt: Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumbisulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat und Ammoniumbisulfat. Die Natrium-, Kalium-, Lithium- und Ammoniumsalze können zur Polymerisation beliebiger äthylenartig ungesättigter Monomere, wie sie im folgenden noch angegeben werden, verwendet werden, während die Aluminiumsalze lediglich zur Polymerisation von Monomerenzusammensetzungen verwendet werden können, welche aus 5 bis 100 % an kationischem Monomerem und aus 0 bis 95 %

an nicht-ionischem Monomerem bestehen.

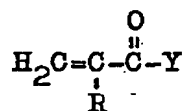
Mischungen von mehr als einem Salz können ebenfalls verwendet werden. Überraschenderweise wurde gefunden, daß eine Kombination von Salzen in bestimmten Fällen ein Polymerisat mit hohem Molekulargewicht und bei einer größeren Reaktionsgeschwindigkeit ergibt, als dies mit einem Einzelsalz erreicht werden könnte. Bevorzugte Kombinationen der oben angegebenen Salze umfassen Mischungen von mehr als einem der folgenden Salze: Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, dibasisches Kaliumphosphat, monobasisches Kaliumphosphat, Natriumchlorid, Natriumsulfat, dibasisches Natriumphosphat und monobasisches Natriumphosphat, worin die Salze so ausgewählt sind, daß wenigstens 10 Gew.-% von einem oder mehreren Salzen ein gemeinsames Anion und wenigstens 10 Gew.-% von einem oder mehreren Salzen ein zweites gemeinsames Anion besitzen, welches von dem ersten, gemeinsamen Anion verschieden ist. Besonders bevorzugte Kombinationen von Salzen umfassen Mischungen von zwei oder mehr Salzen aus der Gruppe von Natriumchlorid, Natriumsulfat und dibasischem Kaliumphosphat.

Die verwendete Salzmenge hängt von dem besonderen Salz und den angewandten Reaktionsbedingungen und von dem gewünschten Molekulargewicht und der gewünschten Reaktionsgeschwindigkeit ab. Im allgemeinen beträgt die verwendete Salzmenge von 3 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, bis zum Sättigungspunkt des Salzes oder der Salze in der Monomerenlösung bei 35 °C, und vorzugsweise beträgt sie von etwa 4 % bis zur Sättigung. Eine besonders bevorzugte Menge an Salz beträgt von etwa 6 % bis zur Sättigung. Geringere Salzmenngen sind weniger leistungsfähig und ergeben keine besonderen Vorteile für praktische Zwecke. Größere Salzmenngen können verwendet werden, jedoch geben sie keinen größeren Vorteil. Es wurde gefunden, daß das Molekulargewicht (grundmolare Viskositätszahl, Intrinsikviskosität)

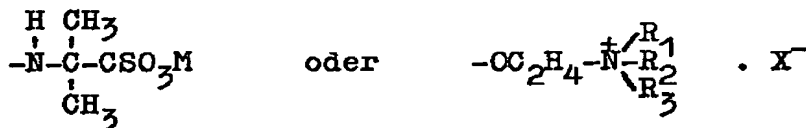
und die Linearität des Polymerisatproduktes, falls alle anderen Variablen konstant gehalten werden, ansteigt, wenn die Menge an aufgelöstem Salz zunimmt. Eine bevorzugte Konzentration für Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Ammoniumchlorid beträgt von 8 % bis zur Sättigung. Eine bevorzugte Konzentration für Natriumsulfat, Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat beträgt von 4 % bis zur Sättigung.

Die durch Strahlung induzierte Polymerisation wird gemäß der Erfindung so durchgeführt, daß eine wäßrige Lösung des Salzes und wenigstens eines äthylenartig ungesättigten Monomeren einer hochenergetischen, ionisierenden Strahlung ausgesetzt wird. Die verwendete Strahlung kann Teilchenstrahlung oder elektromagnetische Strahlung sein und sie schließt beschleunigte Elektronen, Protonen, Neutronen usw. wie auch Röntgenstrahlen und γ -Strahlen ein.

Die Polymerisate gemäß der Erfindung können aus wasserlöslichen Monomeren der folgenden allgemeinen Formel:



Mischungen solcher Monomeren oder wasserlöslichen Mischungen von wenigstens einem solcher Monomeren mit bis zu 50 Gew.-% eines äthylenartig ungesättigten Monomeren in Form von Vinylsulfonsäure, Alkalimetallsalzen von Vinylsulfonsäure, Diacetonacrylamid oder Mischungen hiervon hergestellt werden. Bei der oben angegebenen Formel bedeutet R Wasserstoff oder Methyl und Y stellt $-\text{NH}_2$, $-\text{OM}$,



509835/0938

dar, worin M Wasserstoff, H_4N^+ , Alkalimetall oder ein beliebiges anderes Kation ist, das eine wasserlösliche, polymerisierbare Verbindung liefert, R_1 , R_2 und R_3 Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sind und X ein Anion darstellt. Beispiele für Monomere gemäß der Formel sind: Acrylamid, Methacrylamid, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Acryl- und Methacrylsäure und ihre wasserlöslichen Salze, z. B. ihre Ammonium- und Alkalimetallsalze, quaternäre Salze von Dimethylaminoäthylacrylat und Dimethylaminoäthylmethacrylat. Bevorzugte, stickstoffhaltige Monomere der oben angegebenen Formel sind: Acrylamid, Dimethylaminoäthylacrylat, welches mit Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diäthylsulfat quaternisiert ist, und Dimethylaminoäthylmethacrylat, welches mit Methylchlorid, Dimethylsulfat oder Diäthylsulfat quaternisiert ist. Bevorzugte Kombinationen von Monomeren umfassen Mischungen von Acrylamid und Natriumacrylat und Mischungen von Acrylamid und quaternären Salzen von Dimethylaminoäthylacrylat. Die Erfindung betrifft weiterhin Polymerisate, welche durch Polymerisation von Mischungen der oben angegebenen Monomeren wie auch von wasserlöslichen Mischungen solcher Monomeren mit bis zu 10 Gew.-% von anderen wasserlöslichen, copolymerisierbaren, äthylenartig ungesättigten Monomeren, z. B. Vinylimidazol, quaternären Salzen von Vinylimidazol, Acrylnitril und Maleinsäure und wasserlöslichen Salzen von Maleinsäure, z. B. den Alkalimetallsalzen von Maleinsäure, erhalten wurden.

Durch Auswahl der Monomerenkombinationen können Polymerisate erhalten werden, welche je nach Wahl nicht-ionisch, kationisch, anionisch oder ampholytisch sind. Beispielsweise liefert Acrylamid ein im wesentlichen nicht-ionisches Polymerisat, die quaternären Salze von Dimethylaminoäthylacrylat oder Dimethylaminoäthylmethacrylat liefern kationische Polymerisate, die Copolymerisate von Acrylamid mit Acrylsäure oder mit quaternisierten

Acryl- oder Methacrylaminsalzen sind anionisch bzw. kationisch, während Terpolymerisate von Acrylamid mit sowohl Acrylsäure und den quaternären Verbindungen ampholytisch sind.

Die Bestrahlung des Monomeren wird in einer wäßrigen Lösung durchgeführt, welche etwa 10 Gew.-% bis etwa 40 Gew.-% und vorzugsweise etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-% des aufgelösten Monomeren enthält. Bei den geringeren Konzentrationen an Monomeren ist das Produkt im allgemeinen eine gießfähige Polymerisatlösung. Bei Konzentrationen oberhalb von etwa 15 Gew.-% ist das Produkt im allgemeinen ein nicht-gießfähiges Gel. Die Verwendung von Monomerenkonzentrationen unterhalb von etwa 10 % ist nicht wirtschaftlich, und bei Verwendung von Monomerenkonzentrationen sehr viel höher als etwa 40 % besteht die Neigung, die Salzmenge, die in der Monomerenlösung aufgelöst werden kann, einzuschränken. Selbstverständlich variieren die bestimmten Grenzwerte der Monomerenkonzentration etwas mit den verwendeten, besonderen Monomeren und den angewandten Bestrahlungsbedingungen. Im allgemeinen haben sich jedoch Werte innerhalb der angegebenen Bereiche als zufriedenstellend herausgestellt. Es wurde gefunden, daß die grundmolare Viskositätszahl (Intrinsikviskosität) des Polymerisatproduktes, falls andere anderen Variablen konstant gehalten werden, zunimmt, wenn die Monomerenkonzentration ansteigt.

Die Bestrahlungsintensität besitzt einen Einfluß auf das Molekulargewicht des erhaltenen Polymerisatproduktes und damit auf die grundmolare Viskositätszahl seiner Lösungen. Im allgemeinen werden Produkte mit höherem Molekulargewicht bei den geringeren Bestrahlungsintensitäten erhalten. Dies bedeutet, daß unter sonst identischen Bedingungen die grundmolare Viskositätszahl des Polymerisates die Neigung zum Ansteigen besitzt, wenn die angewandte Bestrahlungsintensität abnimmt. Andererseits ist der Umwandlungsgrad, der erhalten werden kann, bevor ein

übermäßiger Wert der Insolubilisierung auftritt, bei höheren Bestrahlungsintensitäten größer. Im Hinblick auf diese Betrachtungen ist es üblicherweise vorteilhaft, Bestrahlungsintensitäten von wenigstens 1000 rad und vorzugsweise von wenigstens 5000 rad pro Stunde zu verwenden. Um die erfindungsgemäßen Polymerisate mit beträchtlich höherem Molekulargewicht zu erhalten, sind Werte unterhalb etwa 200 000 rad / Stunde vorteilhaft, und zur Herstellung von Polymerisaten mit Molekulargewichten im höchsten Bereich wird es bevorzugt, daß Werte unterhalb von etwa 100 000 rad/h verwendet werden.

Die Gesamtbestrahlungsdosis kann die Wasserlöslichkeit des Polymerisates beeinflussen, da gefunden wurde, daß eine zu hohe Bestrahlungsdosis das erhaltene Polymerisat wasserunlöslich machen kann. Weiterhin wurde gefunden, daß unter sonst identischen Bedingungen die grundmolare Viskositätszahl des Polymerisates zu einer Abnahme neigt, wenn die Gesamtdosis zunimmt. Dementsprechend muß die Gesamtbestrahlungsdosis, der das Polymerisationssystem ausgesetzt wird, sorgfältig ausgewählt werden. Die angewandte, besondere Bestrahlungsdosis hängt etwas von der angewandten Bestrahlungsintensität, der Monomerenkonzentration, dem besonderen, verwendeten Monomeren, der Salzkonzentration, dem verwendeten, besonderen Salz und von der gewünschten grundmolaren Viskositätszahl des herzustellenden Polymerisates ab. Obwohl eine geringere Dosis angewandt werden kann, wird es im allgemeinen bevorzugt, eine Dosis von wenigstens 1000 rad zu verwenden. Die obere Grenze der Bestrahlungsdosis ist diejenige, bei welcher wesentliche Mengen an wasserunlöslichen Produkten erzeugt werden. Jedoch werden für die meisten praktischen Zwecke Dosismengen von bis zu etwa 30 000 rad und vorzugsweise bis zu etwa 15 000 rad verwendet.

Obwohl die Polymerisationsreaktion bei einer beliebigen Umwandlung von Monomerem zu Polymerisat abgestoppt werden kann, werden

die Vorteile der Erfindung besser bei Umwandlungen von 80 % bis 100 % und vorzugsweise von 85 % bis 98 % erreicht. Bei diesen hohen Umwandlungen von Monomerem zu Polymerisat ist das Polymerisationsrohprodukt gegenüber einer Vernetzung durch eine Nachbestrahlungspolymerisation von nicht umgesetztem Monomerem weniger verwundbar und kann daher sicher bei Zimmertemperatur oder niedrigeren Temperaturen gelagert oder als solches verwendet werden, falls dies aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt wird. Eine partielle Polymerisation von Salz enthaltenden Lösungen mit hoher Monomerenkonzentration liefert Polymerisate mit extrem hohen grundmolaren Viskositätszahlen. Jedoch muß ein Rohprodukt aus einer solchen Polymerisation sofort zu einem Pulver weiterverarbeitet und das nicht-umgesetzte Monomere verworfen oder rückgeführt werden.

Die Variablen der Bestrahlungsintensität, der Gesamtbestrahlungsdosis, der Salzkonzentration und der Monomerenkonzentration, die zuvor erläutert wurden, sind voneinander abhängige Variablen. Obwohl brauchbare Polymerisate bei allen Monomerenkonzentrationen, Salzkonzentrationen, Bestrahlungsintensitäten und Bestrahlungsdosen innerhalb der oben angegebenen Bereiche hergestellt werden können, ist es möglich, daß alle Kombinationen von Konzentration, Dosis und Intensität innerhalb dieser Bereiche nicht angewandt werden können, um die wasserlöslichen Polymerisate mit hohem Molekulargewicht herzustellen. Im Hinblick auf diese Abhängigkeit von Intensität, Dosis, Salzkonzentration und Monomerenkonzentration untereinander kann es erforderlich sein, in beschränktem Ausmaß einfache Versuche durchzuführen, um ein Polymerisat mit der gewünschten Löslichkeit in Wasser und der gewünschten grundmolaren Viskositätszahl herzustellen. Diese einfachen Versuche können jedoch auf ein Minimum im Hinblick auf die zahlreichen im folgenden aufgeführten Beispiele beschränkt werden, welche die Herstellung einer Vielzahl von Polymerisaten mit unterschiedlichen grundmolaren Viskositätszahlen beschreiben,

und auch im Hinblick auf die gegebene Diskussion des Einflusses von Intensität, Dosis, Salzkonzentration und Monomerenkonzentration auf die Wasserlöslichkeit und die grundmolare Viskositätszahl des Polymerisates. Beispielsweise kann ein Polymerisat mit einer grundmolaren Viskositätszahl von etwa 22 dl/g in 2 n Natriumchloridlösung bei 25,5 °C hergestellt werden, indem die in Beispiel 2 für die Herstellung eines Polymerisates mit einer grundmolaren Viskositätszahl von 24,2 angewandten Bedingungen mit der Ausnahme angewandt werden, daß die Intensität erhöht und/oder die Monomeren- oder Salzkonzentration erniedrigt werden.

Die durch Strahlung induzierte Polymerisationsreaktion kann über einen ziemlich breiten pH-Bereich durchgeführt werden. Jedoch wird es bevorzugt, die Anwendung von sehr niedrigen pH-Werten zu vermeiden, da hier eine gewisse Herstellung von nicht erwünschten, unlöslichen Produkten stattzufinden scheint, falls der pH-Wert übermäßig erniedrigt wird, insbesondere bei Produkten auf Acrylamidbasis. Andererseits können sehr hohe pH-Werte eine gewisse Hydrolyse und Modifizierung des umzusetzenden Monomeren ergeben, wobei dies wieder insbesondere für Acrylamid gilt. Obwohl der besondere Bereich in gewissem Ausmaß von der zu polymerisierenden Monomerenmischung und von dem besonderen, verwendeten, wasserlöslichen Salz abhängt, sei angegeben, daß im allgemeinen pH-Werte von etwa 2 bis 12 zufriedenstellend sind. Vorteilhafterweise liegt der untere pH-Wert oberhalb von 4, vorzugsweise oberhalb von 5. Der obere pH-Wert des Bereiches liegt vorzugsweise bei pH = 10. Ein bevorzugter pH-Bereich für die Herstellung von anionischen Polymerisaten beträgt von etwa 8 bis etwa 11. Ein bevorzugter pH-Bereich zur Herstellung von kationischen Polymerisaten beträgt von etwa 3 bis etwa 8, insbesondere von 4,5 bis 8.

Diese Angaben für den pH-Wert gelten insbesondere, wenn ein Kalium-, Natrium- oder Lithiumsalz als wasserlösliches Salz verwendet wird. Bei Verwendung eines Ammoniumsalzes wird der pH-Wert des Reaktionsgemisches vorzugsweise auf etwa 7 bis etwa 9 gehalten. Bei Verwendung eines Aluminiumsalzes wird das Reaktionsgemisch in einem pH-Bereich von etwa 2 bis etwa 5 und insbesondere in einem Bereich oberhalb von 4 bis zu einem Wert von 5 gehalten, um die Ausfällung des Salzes zu vermeiden.

Das Produkt des Verfahrens gemäß der Erfindung ist eine wäßrige Lösung von wasserlöslichem Polymerisat, welche in Form einer gießfähigen Flüssigkeit oder eines nicht-gießfähigen, kautschukartigen Gels vorliegen kann, je nach der Polymerisatkonzentration und der grundmolaren Viskositätszahl des Polymerisates. Die dynamische Viskosität der Polymerisatlösung neigt zur Zunahme, wenn die Polymerisatkonzentration und die grundmolare Viskositätszahl des Polymerisates zunehmen. Die gemäß der Erfindung hergestellten Polymerisatlösungen können mit Wasser vermischt und direkt verwendet werden, oder die Polymerisatlösung kann durch konventionelle Mittel konzentriert werden, oder das Polymerisat kann in Teilchenform gewonnen werden, z. B. in Pulverform. Beispielsweise kann ein nicht-gießfähiges Gel zum Schluß unterteilt und das Wasser durch konventionelle Trocknungsarbeitsweisen entfernt werden, oder das Wasser kann aus dem unterteilten Gel mit einer mit Wasser mischbaren, flüchtigen, organischen Flüssigkeit, welche keine Affinität für das Copolymerisat besitzt, z. B. Methanol, extrahiert werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte, anionische und nicht-ionische Polymerisate besitzen im allgemeinen eine grundmolare Viskositätszahl von wenigstens 20 dl/g und vorzugsweise von wenigstens 25 dl/g. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

hergestellte, kationische Polymerisate besitzen im allgemeinen eine grundmolare Viskositätszahl von wenigstens 4 dl/g und vorzugsweise von wenigstens 14 dl/g. Obwohl Polymerisate mit einer niedrigeren grundmolaren Viskositätszahl in einfacher Weise nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können, ist bei Durchführung dieses Verfahrens zur Herstellung von solchen Polymerisaten mit niedrigem Molekulargewicht kein Vorteil gegeben. Diese Polymerisate mit niedrigem Molekulargewicht können in einfacher Weise bei Abwesenheit eines wasserlöslichen Salzes nach an sich bekannten Verfahrensweisen hergestellt werden. Anionische und nicht-ionische Polymerisate mit einer grundmolaren Viskositätszahl von 50 dl/g oder höher und kationische Polymerisate mit einer grundmolaren Viskositätszahl von 25 dl/g oder höher können jedoch nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden.

Die grundmolare Viskositätszahl von nicht-ionischen Polymerisaten, kationischen Polymerisaten und Polymerisaten mit einem anionischen Anteil von unterhalb 85 % wird im vorliegenden Fall in 2 n Natriumchloridlösung bei 25,5 °C gemessen, und die grundmolare Viskositätszahl von Polymerisaten mit einem anionischen Gehalt von 85 % bis 100 % werden in 2 n Natriumhydroxidlösung bei 25,5 °C gemessen. Wenn die grundmolare Viskositätszahl des Polymerisates in Wasser ohne Anwesenheit von Salz oder Natriumhydroxid gemessen wird, werden höhere Werte erhalten, insbesondere im Fall von ionischen Polymerisaten und Polymerisaten mit einer grundmolaren Viskositätszahl oberhalb von 10.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymerisate besitzen eine Huggins-Konstante von 0 bis etwa 0,8 und vorzugsweise von 0 bis etwa 0,5. Eine bevorzugte Klasse von anionischen und nicht-ionischen Polymerisaten besitzt eine Huggins-Konstante von 0 bis etwa 0,2. Eine bevorzugte Klasse von kationischen Polymerisaten besitzt eine Huggins-Konstante von etwa 0,1 bis etwa 0,4.

Die Huggins-Konstante eines Polymerisates ist ein Maß für den Wert der Verzweigung des Polymerisates. Für zwei Polymerisate mit gleichartigem Molekulargewicht jedoch unterschiedlicher Huggins-Konstante zeigt die niedrigere Huggins-Konstante ein stärker lineares Polymerisat an. Die Huggins-Konstante eines Polymerisates und damit der Verzweigungsgrad können aus einer Bestimmung des Auftrages der spezifischen Viskosität dividiert durch die Konzentration gegenüber der Konzentration gemessen werden. Die Neigung dieser Kurve dividiert durch das Quadrat der grundmolaren Viskositätszahl ergibt die Huggins-Konstante. Eine mehr ins einzelne gehende Definition der Huggins-Konstante und der Methode zur Bestimmung der Huggins-Konstante eines Polymerisates findet sich in: "Textbook of Polymer Chemistry" von Billmeyer, Interscience Publishers, New York (1957), S.125 - 139. Im vorliegenden Fall wurde die Huggins-Konstante von Polymerisaten nach diesem von Billmeyer beschriebenen Verfahren bei Verwendung von Polymerisatkonzentrationen unterhalb von etwa 0,05 dl/g bestimmt.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert, wobei sich alle Angaben in Teilen und Prozentsätzen auf Gewicht beziehen, falls nichts anderes angegeben ist. Die angegebenen grundmolaren Viskositätszahlen wurden in 2 n Natriumchloridlösung bei 25,5 °C gemessen, falls nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

240 ml entionisiertes Wasser wurden in ein 500-ml-Becherglas gegeben. 0,6 g wasserfreie Acrylsäure, 30 g Acrylamid und 30 g Natriumsulfat wurden in Wasser aufgelöst. Der pH-Wert der erhaltenen Lösung wurde auf 10,0 mit wäßriger Natriumhydroxidlösung eingestellt. Die Lösung wurde dann in einen Bestrahlungsbehälter eingegeben und 20 Minuten mit Stickstoff gespült. Die

Lösung wurde mit γ -Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle während 16 Minuten bei einer Bestrahlungsintensität von 20 000 rad/h bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wurde aus der Bestrahlungsquelle entnommen und stehengelassen, bis es sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Die Umwandlung Monomeres zu Polymerisat betrug 94,7 %. Ein Teil des Geles wurde extrudiert, und eine abgewogene Menge der Gelstränge wurde in ein Methanol enthaltendes Becherglas gegeben. Die Polymerisatstränge wurden in dem Methanol über Nacht stehengelassen. Die Stränge wurden dann auf einer Wiley-Mühle unter Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 0,85 mm gemahlen. Das gemahlene Produkt wurde in Methanol aufgeschlämmt, durch Vakuumfiltration filtriert, dreimal auf einem Filter mit frischem Methanol gewaschen und auf dem Filter partiell getrocknet. Das halbgetrocknete Pulver wurde dann in einem Vakuumofen bei 36 °C während 24 h getrocknet. Das getrocknete Polymerisatpulver war in destilliertem Wasser löslich und es besaß eine grundmolare Viskositätszahl von 14,8 dl/g und eine Huggins-Konstante von 0,27.

Beispiel 2

Eine 210 ml entionisiertes Wasser, 0,9 g wasserfreie Acrylsäure, 45 g Acrylamid und 45 g Natriumsulfat enthaltende Lösung wurde nach der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsweise hergestellt, und der pH-Wert der Lösung wurde mit wässriger Natriumhydroxidlösung auf 9,6 eingestellt. Die Lösung wurde in einen Reaktionsbehälter gebracht, 20 Minuten mit Stickstoff gespült und mit γ -Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle für 10 Minuten bei einer Intensität von 20 000 rad/h bestrahlt. Das Produkt wurde dann auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Das Polymerisationsprodukt war ein nicht-gießfähiges, kautschukartiges Gel, und die Umwandlung Monomeres zu Polymerisat betrug 96,0 %. Sowohl das kautschukartige Gel als auch das aus dem Gel gewonnene Polymerisatpulver waren in destilliertem Wasser löslich. Das Polymerisat besaß eine grundmolare Viskositätszahl von 24,2 dl/g und eine Huggins-Konstante von 0,10.

Beispiel 3

4,82 kg entionisiertes Wasser, 177 g Natriumhydroxid, 312 g wasserfreie Acrylsäure und 546 g wasserfreies Natriumsulfat sowie 950 g Acrylamid wurden in einen Polyäthylenbehälter von 18,9 l in der angegebenen Reihenfolge gegeben. Der pH-Wert der Lösung wurde auf 9,5 mit Natriumhydroxid eingestellt. Die Monomerenlösung wurde dann 16 Minuten mit γ -Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle bei einer Intensität von 20 000 rad/h bestrahlt. Die Umwandlung von Monomerem zu Polymerisat betrug 83,4 %. Das Reaktionsprodukt war ein vollständig wasserlösliches, kautschukartiges Gel. Das erhaltene Polymerisat war wasserlöslich und besaß eine grundmolare Viskositätszahl von 29,3 dl/g und eine Huggins-Konstante von 0,15.

Beispiel 4

Eine wäßrige Lösung, welche 3 717 g entionisiertes Wasser, 227 g Natriumhydroxid, 411 g wasserfreie Acrylsäure, 1 248 g Acrylamid und 546 g wasserfreies Natriumsulfat enthielt, wurde hergestellt, und der pH-Wert dieser Lösung wurde auf 9,5 mit konzentriertem Natriumhydroxid gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 3 eingestellt. Die Lösung wurde dann in einen Reaktionsbehälter überführt und mit Stickstoff 25 Minuten gespült. Die Lösung wurde dann 6,5 Minuten mit γ -Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle bei einer Bestrahlungsintensität von 20 000 rad/h bestrahlt. Das erhaltene Gel wurde aus der γ -Quelle entfernt und auf Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Die Umwandlung Monomeres zu Polymerisat betrug etwa 47 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht von ursprünglich in der Lösung vorhandenem Gesamtmonomerem. Ein Anteil des Geles wurde extrudiert und eine abgewogene Menge der Gelstränge wurden in einem Überschuß von Methanol gehärtet. Die gehärteten Stränge wurden auf einer Wiley-Mühle unter Verwendung eines Siebes mit einer Maschenweite von 0,85 mm gemahlen. Das gemahlene Produkt wurde in Methanol aufgeschlämmt, abgenutscht und in einem Vakuum 24 h bei 36 °C getrocknet. Das erhaltene Polymerisat war in destilliertem Wasser

löslich und es besaß eine grundmolare Viskositätszahl von 40,0 dl/g und eine Huggins-Konstante von 0,0.

Beispiel 5

Eine 100 ml entionisiertes Wasser, 150 ml einer 40 %igen wäßrigen Lösung von dem quaternären Dimethylsulfatsalz von Dimethylaminoäthylacrylat, 60 g Natriumchlorid und 20 g Acrylamid enthaltende Lösung wurde hergestellt und mit γ -Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 1 bestrahlt. Die Lösung wurde 14 Minuten bei einer Intensität von 20 000 rad/h bestrahlt. Das erhaltene Produkt war ein nicht-gießfähiges, kautschukartiges Gel. Das kautschukartige Gel wurde dann dem Einfluß der γ -Strahlen entzogen und auf Zimmertemperatur abgekühlt. Die Umwandlung Monomeres zu Polymerisat betrug 83,2 %. Das Polymerisat war in Wasser löslich und besaß eine grundmolare Viskositätszahl von 18,7 dl/g und eine Huggins-Konstante von 0,06.

Beispiele 6 bis 42

In einen Reaktionsbehälter, der die in der folgenden Tabelle angegebene Menge an entionisiertem Wasser enthielt, wurden die dort ebenfalls angegebenen Mengen von Monomerem und Salz gegeben. Der pH-Wert wurde ebenfalls auf den angegebenen Wert unter Verwendung von 10 n Natriumhydroxidlösung eingestellt. Die Lösung wurde mit Stickstoffgas 20 Minuten gespült und der Behälter verschlossen. Die Probe wurde mit γ -Strahlung aus einer Kobalt-60-Quelle mit einer Intensität von 20 000 rad/h bestrahlt, bis die ebenfalls in der Tabelle angegebene Gesamtstrahlungsdosis von der Probe aufgenommen worden war. Die Probe wurde dann aus der Bestrahlungskammer für die Weiterverarbeitung entnommen. Die grundmolare Viskositätszahl und die Huggins-Konstantenwerte wurden nach den Standardsarbeitsweisen bestimmt. Die prozentuale Umwandlung von Monomerem zu Polymerisat wurde durch Abwiegen eines Teiles des Reaktionsproduktes, Extrahieren des Produktes mit Methanol zur Ausfällung des Polymerisates und Trocknen des Polymerisates im

Vakuum bis auf konstantes Gewicht bestimmt. Das Gewicht des getrockneten Polymerisates dividiert durch das theoretische Gewicht des Produktes, das erhalten worden wäre, falls 100 % Umwandlung von Monomerem erreicht worden wäre, ergibt die prozentuale Umwandlung von Monomerem zu Polymerisat. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Anmerkungen zur Tabelle

- (1) quaternäres Dimethylsulfatsalz von Dimethylaminoäthylacrylat
- (2) quaternäres Dimethylsulfatsalz von Dimethylaminoäthylmethacrylat
- (3) 40 g Ammoniumsulfat
- (4) 20,6 g Aluminiumsulfat

Tabelle

Bei- spiel	Wasser (ml)	NaOH (g)	Acryl- säure (g)	Acryl- amid (g)	(1) DMAEA-Q (g)	(2) DMAEM-Q (g)	Mono- meren- kon- zentra- tion (%)	NaCl (g)
6.	354	12,8	23,0	70,0			20	
7	396	9,6	52,5	52,5			15	
8	927	23,9	43,1	131,2			15	
9	325	11,5	20,7	63,0			18	80,0
10	20357	707,8	1245,8	4190,3			22	
11	270	6,8	12,3	64,0			19,9	
12	300	1,7	3,1	76,0			19,5	
13	300			75,0			18,3	
14	300			75,0			17,9	45,0
15	300			75,0			17,9	
16	320			60,0			15,0	
17	300			60,0			15,0	
18	310			60,0			15	
19	310			60,0			15	15,0
20	310			60,0			15	10,0
21	290			60,0			15	50,0
22	290			60,0			15	
23	290			60,0			15	25,0
24	290			60,0			15	
25	200			60,0			15	25,0
26	200			60,0			15	17,0
27	220				80		25	
28	210				80		25	
29	200				80		25	
30	215				60		17,9	
31	180				80		25	60
32	28468	495,5	906,0	6653			18	6965
33	28256	1005,0	1798,0	5479			18	6951
34	621	42,2	75,8	121,0			22	140
35	318	25,7	46,3	49,5			22	60
36	260			60		20		
37	255			60		20		
38	290			60				25
39	390			20	60			30
40	280			80				(3)
41	311,4			49,5	16,5			(4)
42	247				94			29,4

Na_2SO_4 (g)	K_2HPO_4 (g)	Salz- konzentration (%)	pH	Bestrah- lungs- zeit (min)	Umwand- lung (%)	grund- molare Visko- sitäts- zahl (dl/g)	Huggins- konstante
40,0		8	9,6	16	88,6	29,3	0,15
25,0		5	9,6	17	78,5	21,0	0,18
125,0		10	9,6	15	83,4	25,0	0,14
		16	9,6	11	87,2	31,0	0,04
1075,9		6	9,6	16	84,8	30,6	0,14
50,0		12,4	9,6	12	90,6	28,7	0,07
30,0		7,3	9,6	12	93,5	28,3	0,07
35,0		8,5	10,0	12	92,5	25,0	0,10
		10,7	10,0	13	100	23,5	0,12
	45,0	10,7	10,0	10	91,3	26,2	0,12
20,0		5,0	10,0	13	90,8	19,0	0,21
40,0		10,0	10,0	13	93,7	21,0	0,16
30,0		7,50	10,0	12	95,5	19,7	0,17
15,0		7,50	10,0	12	86,7	22,1	0,14
10,0	10,0	7,50	10,0	12	90,0	20,9	0,13
		12,50	10	10	94,0	21,5	0,12
50,0		12,50	10	10	93,0	22,3	0,09
25,0		12,50	10	10	90,0	24,3	0,12
25,0	25,0	12,50	10	10	89,4	26,0	0,08
	25,0	12,50	10	10	88,1	23,3	0,10
16,0	16,0	12,50	10	10	88,2	24,6	0,09
20		6,25	3	40	100	3,4	
30		9,4	3	40	100	3,8	
40		12,5	3	30	100	4,8	
60		17,9	3	30	98,2	4,2	
		18,75	3	40	90,3	4,8	
		16	9,5	11	89,4	33,0	0,05
		16	9,5	11	82,5	32,5	0,08
		14	9,5	12	84,0	32,3	0,08
		12	9,5	13	84,0	30,8	0,08
24		6,0	3,0		87,3	12,3	0,36
48		12,0	3,0		90,3	11,8	0,34
	25	12,5	10	10	88	25,4	0,1
30		15,3	3,0	12	63,0	11,8	
		10	9,0	12	91,6	24,4	
		5,2	3,0	14	84,4	16,8	0,26
29,4		14,7		20	72,5	4	

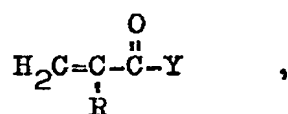
Beispiel 43

325 g entionisiertes Wasser wurden in 500-ml-Becherglas gegeben. 11,5 g Natriumhydroxid, 20,7 g wasserfreie Acrylsäure, 63,0 g Acrylamid, 20 g Natriumsulfat und 60 g Natriumchlorid wurden in dem Wasser aufgelöst. Der pH-Wert der entstandenen Lösung wurde auf 9,5 mit wäßriger Natriumhydroxidlösung eingestellt. Die Lösung wurde dann in einen Bestrahlungsbehälter gegeben und mit Stickstoff 20 Minuten gespült. Die Lösung wurde mit γ -Strahlen aus einer Kobalt-60-Quelle 10 Minuten bei einer Bestrahlungsintensität von 20 000 rad/h bestrahlt. Das Reaktionsprodukt wurde aus der Bestrahlungsquelle entfernt und stehengelassen, bis es sich auf Zimmertemperatur abgekühlt hatte. Das erhaltene Produkt war ein wäßriges Gel eines wasserlöslichen Polymerisates mit ultrahohem Molekulargewicht. Das Polymerisat besaß ein höheres Molekulargewicht als unter denselben Bestrahlungsbedingungen und bei einer vergleichbaren Menge eines Einzelsalzes erhalten worden wäre.

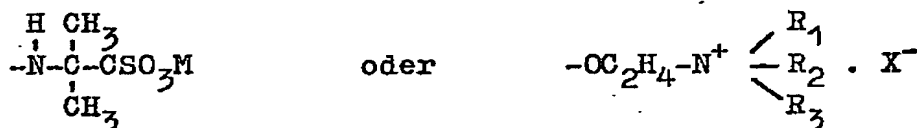
Die wasserlöslichen Polymerisate mit hohem Molekulargewicht, welche nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurden, können bei beliebigen Prozessen verwendet werden, bei denen wasserlösliche Polymerisate mit hohem Molekulargewicht eingesetzt werden. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Polymerisate sind insbesondere zur Verwendung als Ausflockmittel, als Mittel zur Einstellung der Viskosität bei wäßrigen Lösungen und als Kontrollmittel für die Beweglichkeit in Spülwässern zur Gewinnung von Rohöl aus unterirdischen Behältern geeignet.

Patentansprüche

- (1) Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisates mit hohem Molekulargewicht, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Lösung, die einen pH-Wert von etwa 2 bis etwa 12 und insbesondere oberhalb von 4 bis 10 besitzt und von etwa 10 % bis etwa 40 % an äthylenartig ungesättigten Monomeren der folgenden allgemeinen Formel:



Mischungen solcher Monomeren oder wasserlösliche Mischungen von wenigstens einem solchen Monomeren mit bis zu 50 Gew.-% eines äthylenartig ungesättigten Monomeren in Form von Vinylsulfonsäure, Alkalimetallsalzen von Vinylsulfonsäure, Diacetonacrylamid oder Mischungen hiervon, worin R Wasserstoff oder Methyl bedeutet, und Y die Reste $-\text{NH}_2$, $-\text{OM}$,



worin M Wasserstoff, H_4N^+ , Alkalimetall oder ein beliebiges anderes Kation, das eine wasserlösliche, polymerisierbare Verbindung liefert, R_1 , R_2 und R_3 Alkylreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und X ein Anion sind, enthält, und die weiterhin wenigstens etwa 3 % eines der Salze Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbisulfat, tribasisches Kaliumphosphat, dibasisches Kaliumphosphat, monobasisches

Kaliumphosphat, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumchlorid, tribasisches Natriumphosphat, dibasisches Natriumphosphat, monobasisches Natriumphosphat, Lithiumsulfat, Lithiumbisulfat, Lithiumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat, Ammoniumchlorid, tribasisches Ammoniumphosphat, dibasisches Ammoniumphosphat, monobasisches Ammoniumphosphat, Ammoniumfluorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid oder Mischungen dieser Salze enthält, mit hochenergetischer, ionisierender Bestrahlung mit einer Intensität von 1000 bis 200 000 rad pro Stunde bis zu einer Gesamtbestrahlungsdosis von etwa 1000 bis etwa 30 000 rad unter Bildung einer wäßrigen Lösung eines wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisates mit hohem Molekulargewicht bestrahlt, wobei das ungesättigte Monomere, falls die wäßrige Lösung wenigstens 3 Gew.-% eines der wasserlöslichen Salze Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid oder Mischungen hiervon enthält, aus 5 bis 100 % kationischem Monomerem und aus 95 bis 0 % nicht-ionischem Monomerem besteht, und die wäßrige Lösung einen pH-Wert von etwa 2 bis etwa 5 und insbesondere von 4,5 bis 5 besitzt, und wobei die wäßrige Lösung einen pH-Wert von etwa 7 bis 9 besitzt, wenn das wasserlösliche Salz ein Ammoniumsalz ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlungsintensität von etwa 5 000 bis etwa 200 000 rad pro Stunde und die Bestrahlungsdosis von etwa 1000 bis etwa 30 000 rad betragen.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlungsintensität von etwa 5 000 bis etwa 100 000 rad pro Stunde und die Bestrahlungsdosis von etwa 1000 bis etwa 15 000 rad betragen.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerenkonzentration von etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, beträgt.
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung wenigstens ein Monomeres in Form von Acrylamid und Methacrylamid und wenigstens ein Monomeres in Form von Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen von Acrylsäure oder Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen von Methacrylsäure enthält.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Monomerenkonzentration von etwa 10 Gew.-% bis etwa 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, beträgt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere ein Gemisch von etwa 50 bis etwa 99 Gew.-% Acrylamid und von etwa 1 bis etwa 50 Gew.-% wenigstens eines Monomeren in Form von Acrylsäure oder Alkalimetallsalzen von Acrylsäure ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomerengemisch von etwa 50 bis etwa 80 Gew.-% Acrylamid und von etwa 50 bis etwa 20 Gew.-% Natriumacrylat enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Salzgemisch verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz Natriumchlorid ist.
11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz Natriumsulfat ist.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Gemisch von Natriumchlorid, Natriumsulfat und dibasischem Kaliumphosphat ist.
13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Gemisch von Natriumchlorid und Natriumsulfat ist.
14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Gemisch von Natriumchlorid und dibasischem Kaliumphosphat ist.
15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ein Gemisch von Natriumsulfat und dibasischem Kaliumphosphat ist.
16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz Natriumchlorid, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Kaliumchlorid, Kaliumsulfat, Kaliumbisulfat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat oder ein Gemisch hiervon ist.
17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umwandlung von Monomerem zu Polymerisat von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-% beträgt.
18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Salzkonzentration von etwa 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, bis zum Sättigungswert bei 35 °C beträgt.
19. Wasserlösliches, praktisch lineares Polymerisat mit hohem Molekulargewicht, hergestellt nach dem Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

20. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine größere Menge eines wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisates mit hohem Molekulargewicht mit einer grundmolaren Viskositätszahl von wenigstens 20 dl/g in 2 n Natriumchlorid bei 25,5 °C und einer Huggins-Konstante von weniger als etwa 0,3, wobei dieses von 50 Gew.-% bis 99 Gew.-% an polymerisiertem Acrylamid und von 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines polymerisierten Monomeren in Form von Acrylsäure oder Alkalimetallsalzen von Acrylsäure aufweist, und eine kleinere Menge eines Salzes in Form von Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbisulfat, tribasischem Kaliumphosphat, dibasischem Kaliumphosphat, monobasischem Kaliumphosphat, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumchlorid, tribasischem Natriumphosphat, dibasischem Natriumphosphat, monobasischem Natriumphosphat, Lithiumsulfat, Lithiumbisulfat, Lithiumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat, Ammoniumchlorid, tribasischem Ammoniumphosphat, dibasischem Ammoniumphosphat, monobasischem Ammoniumphosphat, Ammoniumfluorid oder Mischungen hiervon enthält.
21. Zusammensetzung nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymerisat von 50 bis 80 Gew.-% eines polymerisierten Acrylamids und von 50 bis 20 Gew.-% an polymerisiertem Natriumacrylat enthält.
22. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine größere Menge eines wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisates mit hohem Molekulargewicht und einer grundmolaren Viskositätszahl von wenigstens 14 dl/g in 2 n Natriumchlorid bei 25,5 °C und einer Huggins-Konstante von weniger als etwa 0,3, wobei dieses 50 Gew.-% bis 99 Gew.-% an polymerisiertem Acrylamid und 1 Gew.-% bis 50 Gew.-% eines polymerisierten, quaternären Salzes von Dimethylamino-äthylacrylat aufweist, und eine kleinere Menge eines Salzes

in Form von Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbisulfat, tribasischem Kaliumphosphat, dibasischem Kaliumphosphat, monobasischem Kaliumphosphat, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumchlorid, tribasischem Natriumphosphat, dibasischem Natriumphosphat, monobasischem Natriumphosphat, Lithiumsulfat, Lithiumbisulfat, Lithiumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat, Ammoniumchlorid, tribasischem Ammoniumphosphat, dibasischem Ammoniumphosphat, monobasischem Ammoniumphosphat, Ammoniumfluorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid oder Mischungen hiervon enthält.

23. Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine größere Menge eines wasserlöslichen, praktisch linearen Polymerisates mit hohem Molekulargewicht und einer grundmolaren Viskositätszahl von wenigstens 14 dl/g in 2 n Natriumchlorid bei 25,5 °C und einer Huggins-Konstante von weniger als etwa 0,3, wobei dieses 80 Gew.-% bis 99 Gew.-% an polymerisiertem Acrylamid und von 1 bis 20 Gew.-% eines polymerisierten, quaternären Salzes von Dimethylaminoäthylmethacrylat aufweist, und eine kleinere Menge eines Salze in Form von Kaliumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumfluorid, Kaliumbisulfat, tribasischem Kaliumphosphat, dibasischem Kaliumphosphat, monobasischem Kaliumphosphat, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumchlorid, tribasischem Natriumphosphat, dibasischem Natriumphosphat, monobasischem Natriumphosphat, Lithiumsulfat, Lithiumbisulfat, Lithiumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumbisulfat, Ammoniumchlorid, tribasischem Ammoniumphosphat, dibasischem Ammoniumphosphat, monobasischem Ammoniumphosphat, Ammoniumfluorid, Aluminiumsulfat, Aluminiumchlorid oder Mischungen hiervon enthält.